

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-137032

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 51/04	LKY		C08L 51/04	LKY
C08K 5/3477			C08K 5/3477	
			5/521	
			9/04	
C08L 71/12	LQP		C08L 71/12	LQP
			審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全11頁)	

(21)出願番号 特願平7-297030

(22)出願日 平成7年(1995)11月15日

(71)出願人 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都中央区新川二丁目31番1号

(71)出願人 000006855
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 川辺 正直
神奈川県川崎市麻生区王禅寺2775-17

(72)発明者 米谷 起一
神奈川県横浜市青葉区柿の木台19-15

(72)発明者 那須 哲
神奈川県川崎市多摩区栗谷1-5-1

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱安定性の改良された難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ハロゲン化合物を使用することなく高度の熱安定性を有し、かつ外觀、印刷・塗装性と機械的性質に優れた難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)ゴム変性スチレン系樹脂と(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂からなる混合樹脂100重量部に対して、(C)有機リン酸エステル系難燃剤0.1~30重量部と(D)トリアジン骨格含有化合物0.1~30重量部および(E)カップリング剤0.001~3重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物であり、特に上記(D)成分が(E)成分のカップリング剤で表面処理されたものである難燃性樹脂組成物。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 成分：ゴム変性スチレン系樹脂 1～9 重量部および (B) 成分：ポリフェニレンエーテル系樹脂 99～1 重量部からなる合計 100 重量部に対して、(C) 成分：有機リン酸エステル系難燃剤 0.1～30 重量部、(D) 成分：トリアジン骨格含有化合物 0.1～30 重量部および (E) 成分：シランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤およびチタンカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカップリング剤 0.001～3 重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (D) 成分は (E) 成分で表面処理されていることを特徴とする請求項1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 (D) 成分が硫酸メラミンである請求項1 または請求項2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 (E) 成分がビニル基またはメタクリル基を有するシランカップリング剤である請求項1 または請求項2 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 成分のゲル含量が 20～80 重量 % で、マトリックス樹脂に分散した分散ゴム粒子の重量平均粒子径が 0.5～4 μm である請求項1～4 のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は射出成形、押出成形、圧縮成形等に使用される、熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は成形性、寸法安定性、耐衝撃性、剛性、電気絶縁性に優れていることから、家電部品、OA 機器を始めとする多岐の分野で使用されている。近年、これらの用途分野で難燃化の要請が高く、難燃性樹脂は大きな位置を占めている。スチレン系樹脂のような易燃性の樹脂に難燃性を付与する方法として、種々の方法が考案されているが、ごく一般的には、難燃効果の高い臭素化合物などのハロゲン系難燃剤及び、必要に応じ酸化アンチモンを樹脂に添加する方法が採用されている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を用いた場合には燃焼時にハロゲン化合物の分解により、人体に有害なガスを多量に発生することが指摘されていた。

【0003】 このためハロゲン系難燃剤を使用しないで難燃化する方法として、ビニル芳香族樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、含リン化合物、トリアジン骨格含有化合物よりなる難燃性樹脂組成物が特開昭54-38348 号公報、特開昭54-38349 号公報、特開平5-287119 号公報、特開平5-339417 号公報に開示されている。しかしながら、これらに開示されている技術に従って製造された難燃性樹脂組成物はトリ

アジン骨格含有化合物と含リン化合物との間の相互作用によって、含リン化合物が分解するために熱安定性が低く、大型成形あるいは薄肉成形を行う場合に、加工温度が上昇すると成形品が著しく変色するという欠点を有していた。

【0004】 一方、スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂からなる樹脂組成物は極性が不足しているために、冷熱サイクルテストを行うと接着力不足による印刷・塗膜の剥離といった不良現象を生じるケースがあり、また、この樹脂組成物にトリアジン骨格含有化合物や含リン化合物を共にブレンドすると、印刷・塗装性がさらに低下するという問題点もあった。従って、従来開示されている技術に従ってトリアジン骨格化合物を添加すると難燃性は向上するものの、その改善効果は満足すべきものではなく、かつ印刷・塗装性の低下という問題点が解決されておらず、機械的性質の点でも満足すべきものはなかった。この様に、従来開示されている技術は工業的に実施する上で種々の問題点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようする課題】 本発明は、高度の熱安定性を有し、ハロゲン化合物を使用することなく優れた難燃性をもち、かつ外観、印刷・塗装性と機械的性質に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために鋭意検討を行なった結果、本発明者等は、ゴム変性スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、有機リン酸エステル系難燃剤、トリアジン骨格含有化合物からなる樹脂組成物において、特にトリアジン骨格含有化合物をカップリング剤で表面処理することで、高度の熱安定性を有し、高温での成形時でも樹脂の変色の少ない、外観及び印刷・塗装性の改良された機械的性質の優れた難燃性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0007】 即ち本発明は、(A) 成分：ゴム変性スチレン系樹脂 1～99 重量部および (B) 成分：ポリフェニレンエーテル系樹脂 99～1 重量部からなる合計 100 重量部に対して、(C) 成分：有機リン酸エステル系難燃剤 0.1～30 重量部、(D) 成分：トリアジン骨格含有化合物 0.1～30 重量部および (E) 成分：シランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤およびチタンカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカップリング剤 0.001～3 重量部を配合してなる難燃性樹脂組成に関するものである。また上記した (D) 成分は、特に (E) 成分のカップリング剤で表面処理されて配合されていることを特徴とする難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0008】 以下、本発明を詳しく説明する。上記

(A) 成分としてのゴム変性スチレン系樹脂は本発明の樹脂組成物の主成分であり、樹脂組成物の強度保持の役

割を果たす。(B)成分としてのポリフェニレンエーテル系樹脂は(A)成分に耐熱性を付与すると共に(C)成分としての有機リン酸エステル系難燃剤、及び(D)成分としてのトリアジン骨格含有化合物と相乗的に難燃性を付与するための樹脂成分である。本発明の(C)成分及び(D)成分は主たる難燃剤成分であり、(B)成分と相乗的に作用して(A)成分に難燃性を付与するための成分である。さらに、本発明の(E)成分としてのカップリング剤は本発明の中心をなす成分であり、

(C)成分と(D)成分との間の熱安定性を向上させるだけでなく、外観及び印刷・塗装性を改善するための成分である。

【0009】本発明で使用される(A)成分は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス樹脂中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体、及びこれと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。このような樹脂の例としては、HI樹脂(ゴム強化ポリスチレン)、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が0℃以下であることが好ましく、さらに-30℃以下であることがより好ましい。ゴム状重合体のT_gが0℃を超えると耐衝撃性が低下するので好ましくない。このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(E₃PD₃M)を挙げることができ、特にジエン系ゴムが望ましい。

【0010】なお、本発明で用いるゴム変性スチレン系樹脂のゴム粒子の構造は特に限定されるものでなく、サラミ構造を有するものや単一オクルージョン構造を有するものなどが代表的である。また、本発明の範囲内であれば、ゴムの平均粒子径分布が、小粒子部分と大粒子部分との2つ以上の山からなる粒子径分布を有するものであってもよい。本発明のゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム状重合体に対してマトリックス樹脂部がグラフト共重合されていることが好ましいが、マトリックス樹脂部とゴム状重合体のドライブレンド物を、ヘンシェルミキサーやバンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の公知の混練機によって混練したものであってもよい。

【0011】ここでいう芳香族ビニル単量体とは、スチレンのほか、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メ

チルスチレン等の α -アルキル置換スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン等の核アルキル置換スチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を1種もしくは2種以上共重合してもよい。また、本発明のゴム変性スチレン系樹脂には、必要に応じて芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を1種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を高める必要がある場合には、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド等のN-置換マレイミド単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0012】このゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体の割合は、好ましくは1~60重量%、更に好ましくは5~25重量%である。そして、ビニル芳香族単量体及びビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の混合物の割合は、好ましくは99~40重量%、更に好ましくは95~75重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなるので好ましくない。また、ゴム変性スチレン系樹脂のマトリックス樹脂中に分散しているゴム粒子の重量平均粒子径は0.5~4.0 μ mであることが好ましい。特に好ましくは1.0~3.0 μ mの範囲である。重量平均ゴム粒子径が上記範囲内にあることが、ゴム変性スチレン系樹脂自体の衝撃強度を向上させるばかりではなく、ゴム変性スチレン系樹脂と(D)成分のトリアジン骨格含有化合物との間の色剤による着色性に対する相乗効果を大きくすることができ、高度の難燃性と着色性及び機械物性のバランスをとる上で好ましい。

【0013】ここでいう、ゴム変性スチレン系樹脂中の分散ゴム粒子の重量平均粒子径とは、当該ゴム変性スチレン系樹脂ペレットをMEK/アセトンの50/50容量%の混合溶液を用いて、マトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解せしめた後、遠心分離器(回転数18000rpm)によって未溶解のゴム粒子部分と分離し、その後、DMF電解質溶液に適度な濃度で分散させたものを、コールターカウンター(コールター・マルチライザーII型)を使用して測定したものをいう。

【0014】また、本発明で(A)成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂のゲル含量は20~80重量%が好ましく、22~60重量%がより好適である。特に

10

20

30

40

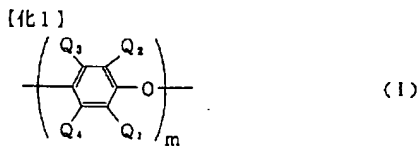
50

好ましくは25～50重量%の範囲である。ゲル含量が上記範囲内であると、ゴム変性スチレン系樹脂自体の衝撃強度が高くなるばかりではなく、ゴム変性スチレン系樹脂と(D)成分のトリアジン骨格含有化合物との間の色剤による着色性に対する相乗効果が大きくなるため、高度の難燃性及び着色性及び機械物性のバランスが良好となるので好ましい。ここでいう(A)成分のゲル含量とは、当該ゴム変性スチレン系樹脂ペレットをMEK/アセトンの50/50容量%の混合溶液を用いて、マトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解せしめた後、遠心分離器(回転数18000rpm)によって未溶解のゴム粒子部分と分離し、その後、60℃で減圧乾燥し、ゴム変性スチレン系樹脂の元の重量を基準にして乾燥させたゲルの重量%をいう。

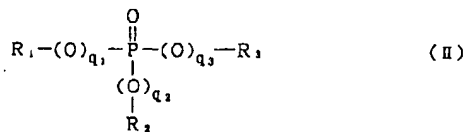
【0015】さらに、本発明に使用する(A)成分は、分子量の尺度である還元粘度(0.4g/dl、トルエン溶液、30℃測定)が、0.3～1.2dl/gの範囲にあることが好ましく、0.5～1.0dl/gの範囲にあることがより好ましい。(A)成分の還元粘度が上記範囲内であると、ゴム変性スチレン系樹脂の熔融滴下性が減少することに起因して、(A)～(D)各成分の間の相乗効果が大きくなるため、高度の難燃性を達成するための(C)成分の有機リン酸エステル系難燃剤及び(D)成分のトリアジン骨格含有化合物の配合量を低減することができ、機械物性を良好なものとすることができ好ましい。

【0016】(A)成分の配合量は、必要とする機械的強度、成形性、耐熱性に応じて決められる。具体的には(A)成分と(B)成分との合計100重量部中、1～99重量部配合することが必要であり、40～95重量部配合することが好ましく、60～90重量部配合することが特に好ましい。

【0017】次に、本発明に於いて(B)成分として配合されるポリフェニレンエーテル系樹脂は、下記一般式(1)



*



(式中、R₁～R₃はそれぞれ炭素数1～12の炭化水素残基、q₁～q₃は0または1を示す。)

* (式中、Q₁～Q₄は水素および炭素数1～12の炭化水素残基からなる群からそれぞれ独立に選択され、mは30以上の整数を示す。)で表わされる単位を有する単体重合体または共重合体である。

【0018】かかるポリフェニレンエーテル系樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリエチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体等があげられる。特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましい。

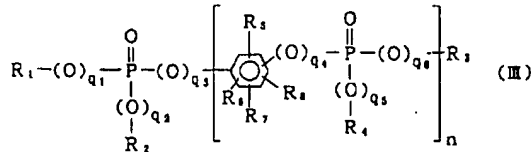
【0019】さらに、このポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量の尺度である還元粘度(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.2～0.7dl/gの範囲にあることが好ましく、0.3～0.6dl/gの範囲にあることがより好ましい。(A)ゴム変性スチレン系樹脂成分の還元粘度が上記範囲内であると、成形加工性の向上、機械物性のバランスに優れ好ましい。(B)成分としてのポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量は、必要とする機械的強度、成形性、耐熱性に応じて決められる。具体的には、(A)成分と(B)成分の合計100重量部中、99～1重量部配合することが必要であり、60～5重量部配合することが好ましく、40～10重量部配合することが特に好ましい。

【0020】次に、(C)成分の有機リン酸エステル系難燃剤としては、有機リン酸エステル系難燃剤が使用される。これらのなかでも、下記一般式(II)～(V)で表される構造単位の少なくとも一つを有する化合物が好ましい。

【化2】

【0021】

【化3】



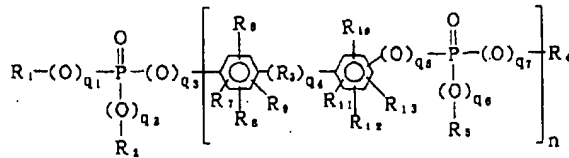
(式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ炭素数1～12の炭化水素残基、 $R_5 \sim R_8$ は水素原子または炭素数1～12の炭化

水素残基、 $q_1 \sim q_5$ は0または1、 n は重合度1～30※

※の数を示す。)

【0022】

【化4】



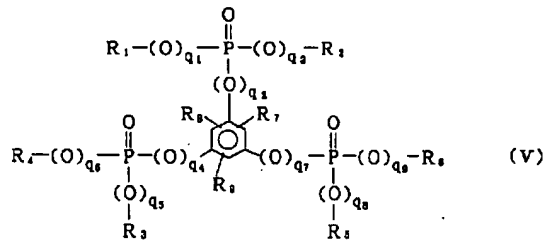
(IV)

(式中、 R_1, R_2, R_4, R_5 は炭素数1～12の炭化水素残基、 R_6 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 及び $-\text{O}-$ から選ばれる基を示し、 $R_8 \sim R_{11}$ は水素原子または炭素数1～12の炭化水素残基、※

※ $q_1 \sim q_5$ は0または1、 n は重合度1～30の数を示す。)

【0023】

【化5】



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は炭素数1～12の炭化水素残基、 $R_5 \sim R_8$ は水素原子または炭素数1～12の炭化水素残基、 $q_1 \sim q_5$ は0または1を示す。)

【0024】これら(C)成分の有機リン酸エステル系難燃剤は、単独でも、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。本発明において(C)成分として使用する、有機リン酸エステル系難燃剤としては、特に、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)などが好ましい。またこれら(C)成分の配合量は、必要とする難燃性、耐熱性に依りて決められる。具体的には、

(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、(C)成分が0.1～30重量部配合することが必要であり、3～25重量部配合することが好ましく、5～20重量部配合することが特に好ましい。

【0025】本発明で使用する(D)成分のトリアジン骨格含有化合物は難燃性を(A)成分に付与するための成分である。本発明の(D)成分は、特に(E)成分であるシランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤及びチタンカップリング剤からなる群から選ばれ

る少なくとも1種のカップリング剤と併用して配合されるものであるが、特に(D)成分は(E)成分で表面処理されていることが望ましい。本発明の(E)成分は本発明の中心をなす成分であり、(C)成分である有機リン酸エステル系難燃剤と(D)成分であるトリアジン骨格含有化合物との間の熱安定性を向上させるだけでなく、外観及び印刷・塗装性を改善するための成分である。

【0026】本発明で使用する(D)成分のトリアジン骨格含有化合物は、硫酸アミノトリアジン化合物、シアマル酸アミノトリアジン化合物、ホウ酸アミノトリアジン化合物、ジホウ酸アミノトリアジン化合物、縮合ホウ酸アミノトリアジン化合物、有機スルホン酸アミノトリアジン化合物等のトリアジン骨格を含有する含窒素化合物である。これらは、1種もしくは2種以上併用することができる。

【0027】これらのトリアジン骨格含有化合物の具体例としては、硫酸メラミン、シアマル酸メラミン、ホウ酸メラミン、ジホウ酸メラミン、縮合ホウ酸メラミン、p-トルエンスルホン酸メラミン、硫酸ベンゾグアナミ

ン、シアマル酸ベンゾグアナミン、ホウ酸ベンゾグアナミン、縮合ホウ酸ベンゾグアナミン、p-トルエンスルホン酸ベンゾグアナミン、硫酸アセトグアナミン、シアマル酸アセトグアナミン、ホウ酸アセトグアナミン、縮合ホウ酸アセトグアナミン、p-トルエンスルホン酸アセトグアナミン、硫酸グアニルメラミン、シアマル酸グアニルメラミン、ホウ酸グアニルメラミン、縮合ホウ酸グアニルメラミン、p-トルエンスルホン酸グアニルメラミン、硫酸メラム、シアマル酸メラム、ホウ酸メラム、縮合ホウ酸メラム、p-トルエンスルホン酸メラム、硫酸メレム、シアマル酸メレム、ホウ酸メレム、縮合ホウ酸メレム、p-トルエンスルホン酸メレム等を挙げることができる。

【0028】これらの化合物の中で硫酸メラミンが難燃性、印刷・塗装性及び経済性の点で特に好ましいばかりでなく、色剤による着色性についてもゴム変性スチレン系樹脂との相乗効果が大いことから好ましい。トリアジン骨格含有化合物の平均粒子径は光沢のある外観の良好な成形品が得られることから50μm以下のものが好ましい。さらに、好ましくは0.01~30μmのものであり、特に好ましくは0.1~10μmのものである。

【0029】本発明で使用されるトリアジン骨格含有化合物としては、所望により微粉砕処理の工程の一部および/または処理後に、適当な分散剤、滑剤などを配合して、微粉砕物が再凝集粗大化するのを防いだものを使用することができる。このような分散剤の例としては、ホワイトカーボン、ステアリン酸アルカリ金属塩、脂肪酸アミドなどを例示することができる。分散剤や滑剤の配合は、微粉砕処理工程の任意の工程で数回にわたって行ってもよい。

【0030】(D)成分の添加量は、(A)成分と(B)成分との合計100重量部に対して、1~30重量部であることが必要であり、好ましくは3~25重量部、特に好ましくは5~20重量部である。(D)成分の添加量が上記範囲内にいることが樹脂の難燃化の効果を達成し、かつ、印刷・塗装性の改善効果と機械的物性のバランスを保持する上で好ましい。

【0031】また、本発明では(C)成分の有機リン酸エステル系難燃剤と(D)成分のトリアジン骨格含有化合物とが相乗的に(B)成分のポリフェニレンエーテル系樹脂と共に作用して、樹脂に難燃性を付与することから、(C)成分と(D)成分の添加量の比率が高度の難燃性を発現するためには重要である。(C)成分と

(D)成分の重量比率は、(C)/(D)=10/90~90/10であることが好ましい。さらに好ましくは(C)/(D)=20/80~85/15である。特に好ましくは(C)/(D)=30/70~80/20である。

【0032】次に、本発明で使用される(E)成分とし

てのカップリング剤は、シランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤及びチタンカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも1種のカップリング剤である。本発明のカップリング剤を使用して特に(D)成分のトリアジン骨格含有化合物を表面処理することにより、両成分の熱安定性を向上させ、かつ外観及び印刷・塗装性を改善した難燃性樹脂組成物を得ることができる。

【0033】本発明の(E)成分のカップリング剤の具体例を挙げると、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基及び/又はカルビノール基等を有するシリコーン系マクロモレキュラーカップリング剤、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラステアロキシチタン、テトライソプロポキシチタンポリマー、テトラn-ブトキシチタンポリマー、トリn-ブトキシチタンステ

アレー ト、イソプロポキシチタートリステアレート、ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネート、ジヒドロキシ・ビスラクトタチタン、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、モノセーブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムセーブチレート、エチルアセトアセトアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセト)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセト)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート、環状アルミニウムオキサイドイソステアレート等とこれらの混合物を挙げることができる。

【0034】これらの化合物の内ではビニル基又はメタクリル基を有するシランカップリング剤が熱安定性、物性、印刷・塗装性及び経済性の点で特に好ましいばかりでなく、色剤による着色性についても改善効果が大いことから好ましい。

【0035】本発明で使用する(E)成分としてのカップリング剤の添加量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、0.001~3重量部であることが必要であり、好ましくは0.05~1.5重量部である。(E)成分の添加量が上記範囲内にあることが

(C)成分の有機リン酸エステル系難燃剤と(D)成分のトリアジン骨格含有化合物との間の熱安定性を向上させ、かつ外観及び印刷・塗装性を改善し、機械的物性のバランスを保持する上で好ましい。

【0036】また、本発明では(E)成分が(D)成分の表面を保護する事によって、熱安定性の向上、外観及び印刷・塗装性の改善効果を発現することから、(E)成分と(D)成分の添加量の比率が高度の熱安定性、外観及び印刷・塗装性を発現するためには重要である。

(E)成分と(D)成分の重量比率は(E)/(D)=0.1/99.9~10/90であることが好ましい。さらに好ましくは(E)/(D)=0.5/99.5~5/95、特に好ましくは(E)/(D)=1/99~3/97である。

【0037】通常、カップリング剤の処理方法には、前処理法として(D)成分を(E)成分であらかじめ表面処理しておく方法とインテグラルブレンド法として

(E)成分を樹脂組成物に添加する方法があるが、樹脂組成物の熱安定性、外観及び印刷・塗装性の点で前処理法が好ましい。また、前処理法には乾式法と湿式法があるが、樹脂組成物の用途に応じて使い分けることができる。

【0038】次に、本発明の樹脂組成物に必要な応じて本発明の効果を損なわない範囲で、(F)成分として滴下防止剤を配合することができる。(F)成分は本発明の樹脂組成物の成形品の熱安定性、印刷・塗装性、耐衝

撃性及び着色性を大きく低下させずに難燃性を高め、かつドリップ現象を改良する。使用される(F)成分としては、フッ素系樹脂及びシリコン系樹脂等を挙げることができる。(F)成分の配合量は、(A)~(E)の合計100重量部に対して、0~20重量部、好ましくは0.01~15重量部、さらに好ましくは0.05~5重量部である。(F)成分の配合量が、20重量部を超えると樹脂としての耐衝撃性および成形外観が損なわれる。

【0039】本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で(G)成分として滑剤を配合することができる。(G)成分は印刷・塗装性と難燃性を保持しつつ、流動性を向上させることにより、本発明の成形性を改良させる成分であるばかりでなく、(A)成分の樹脂を可塑化させることにより本発明の(D)成分のトリアジン骨格含有化合物の分散性を改良して本発明の効果を向上させるための成分である。使用される(G)成分としては、高級脂肪酸アミド化合物、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル化合物、高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸金属塩などを挙げることができる。好ましくは、高級脂肪酸アミド化合物、高級脂肪酸エステル化合物及び高級脂肪酸金属塩であり、通常(A)~(E)の合計100重量部に対して、0.01~3重量部配合される。

【0040】本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに本発明の効果を損なわない範囲で(C)成分の有機リン酸エステル系難燃剤及び(D)成分のトリアジン骨格含有化合物以外のハロゲン原子を含まない難燃剤を必要に応じて配合することができる。このような難燃剤としては、赤リン、ポリホスファゼン、ポリリン酸アンモニウムなどの含リン含窒素化合物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウムなどのほう酸化合物、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物等が挙げられる。

【0041】本発明の難燃性樹脂組成物には樹脂の改質を行なう目的で、その他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、通常の添加剤、例えば帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、表面改質剤、分散剤、可塑剤、有機錫化合物、光安定剤、加工助剤、発泡剤、硝子繊維、タルクなどの無機充填剤等を添加することができる。また本発明における難燃性樹脂組成物の製造方法については、特に限定されないが、通常の方法、例えば押出機混練によるメルトブレンド等により製造することができる。このようにして得られた本発明の難燃性樹脂組成物は、射出成形、押出成形又は圧縮成形等の成形方法により成形品を得ることができる。

【0042】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお以下の実施例で使用した(A)~(G)各成分は次の特性を有するものである。

【0043】(A) 成分のゴム変性スチレン系樹脂とし* *て、下記HIPSを使用した。

ゴム変性スチレン系樹脂-A:	ゴム含量	9.2重量%
	重量平均ゴム粒子径	2.6 μ m
	ゲル含量	28重量%
	還元粘度	0.75dl/g
ゴム変性スチレン系樹脂-B:	ゴム含量	14.7重量%
	重量平均ゴム粒子径	2.7 μ m
	ゲル含量	38重量%
	還元粘度	0.71dl/g
ゴム変性スチレン系樹脂-C:	ゴム含量	7.9重量%
	重量平均ゴム粒子径	2.3 μ m
	ゲル含量	25重量%
	還元粘度	0.78dl/g
ゴム変性スチレン系樹脂-D:	ゴム含量	6.5重量%
	重量平均ゴム粒子径	4.8 μ m
	ゲル含量	18重量%
	還元粘度	0.70dl/g

【0044】(B) 成分のポリフェニレンエーテル (PPE) 系樹脂として、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した還元粘度 η_{sp}/c が0.54の

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル): PPE系樹脂-Aを使用した。

【0045】(C) 成分の有機リン酸エステル系難燃剤として、下記のものを使用した。

難燃剤-A: トリフェニルホスフェート

難燃剤-B: フェニルレゾルシンポリホスフェート

【0046】(D) 成分のトリアジン骨格含有化合物として、(E) 成分のカップリング剤で表面処理したトリアジン骨格含有化合物A~D, F, Hと、未処理のトリアジン骨格含有化合物E, G, Iを使用した。

トリアジン化合物-A: 硫酸メラミン、重量部平均粒子径: 15 μ m、シランカップリング剤処理(γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2%、乾式法処理)

トリアジン化合物-B: 硫酸メラミン、重量部平均粒子径: 15 μ m、シランカップリング剤処理(ビニルトリメトキシシラン、1%、乾式法処理)

トリアジン化合物-C: 硫酸メラミン、重量部平均粒子径: 3 μ m、シランカップリング剤処理(日本ユニカー製: UCARSIL FR-1A、3%、乾式法処理)

トリアジン化合物-D: 硫酸メラミン、重量部平均粒子径: 15 μ m、チタンカップリング剤処理(ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、2%、乾式法処理)

トリアジン化合物-E: 硫酸メラミン、重量部平均粒子径: 15 μ m

トリアジン化合物-F: メラミンシアヌレート、重量部平均粒子径: 3 μ m、シランカップリング剤処理(γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2%、乾式法処理)

トリアジン化合物-G: メラミンシアヌレート、重量部平均粒子径: 3 μ m、

トリアジン化合物-H: リン酸メラミン、重量部平均粒子径: 15 μ m、シランカップリング剤処理(γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3%、湿式法処理)

トリアジン化合物-I: リン酸メラミン、重量部平均粒子径: 15 μ m、

【0047】(F) 成分の滴下防止剤として、下記のフッ素系樹脂を使用した。

滴下防止剤-A: 三井デュボンフロケミカル(株)製、テフロン6-J

(G) 成分の滑剤として、下記の滑剤を使用した。

滑剤-A: エチレンビスステアリン酸アミド

【0048】なお、実施例、比較例における各特性の測定は以下の方法を用いて行なった。

(1) 熱安定性

熱安定性の評価は、シリンドー温度: 280℃、20分間滞留させた樹脂を射出成形した成形品と、滞留させない樹脂で成形した成形品との間の色調変化(ΔYI)を色差計(日本電色工業(株)製、色差計SZ-S90)で測定することにより評価を行った。

【0049】(2) 印刷・塗装性

印刷・塗装性の評価は、温熱サイクルテスト後のシルクスクリーン印刷の密着性の強さから、評価を行った。評価は、まずポリスチレン用の印刷インキを用いて、射出成形により作成した160mm×160mm×3mmの平板上にシルクスクリーン印刷を行い、90℃で1時間乾燥させた後、さらに室温下で1日放置した。このように作成された試験片を23℃、60RH%(相対湿度)条件に設定された恒温・恒湿器の中に入れ、この条件で1時間保持した後、5℃/分の速度で-40℃まで降温させた。-40℃で2時間保持した後、5℃/分の速度

で60℃まで昇温させた。60℃で2時間保持した後、5℃/分の速度で23℃まで降温させた。

【0050】そして、恒温・恒湿器より試験片を取り出し、次にカッターでこの平板上の印刷面に基盤目状のキズを付けてからセロハンテープを貼り、指の力で十分に押して密着させた後、表面より45°の角度で一気に引張ることによって、その印刷面の剥離状況を光学顕微鏡及び目視により評価した。

◎：印刷面の剥離が全く生じない。

○：印刷面の剥離を生じないが、カッターによる切削端面に僅かに剥離を生じる。

△：印刷面が僅かに剥離する。

×：印刷面が広い範囲で剥離する。

【0051】(3) 着色性

着色性の評価は樹脂組成物100重量部に濃紺系の着色剤を1重量部添加して得た成形品の着色性を目視により観察し、下記の基準により判定した。

◎：鮮やかな濃紺色。

○：濃紺色。

△：やや白みがあった濃紺色。

×：白みがあった濃紺色。

【0052】(4) アイゾット衝撃値

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した*

* (Vノッチ、1/4インチ試験片)。

(5) 荷重下たわみ温度 (DTUL)

ASTM-D648に準拠した方法で測定した (1/4インチ試験片)。

【0053】(6) 難燃性

UL-94に準拠したVB (Vertical Burning) 法及びHB (Horizontal Burning) 法により、試験片の肉厚 (1/8インチ、1/12インチ及び1/16インチ) に応じて評価し、V0、V1、V2及びHBグレードを決定した。

【0054】

【実施例】表1～4に示す各成分を、池貝鉄工所 (株) 製の30mmφ-2軸押出機を用いて、シリンダー温度220～300℃の条件で混練し、目的のスチレン系樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを予備乾燥した後、日本製鋼所 (株) 製の100t射出成形機及び日精樹脂 (株) 製の40t射出成形機を使用して試験片を作成し、熱安定性、印刷・塗装性、着色性、アイゾット衝撃値、難燃性の評価を行った。表1～4にその結果を示す。

【0055】

【表1】

	実施例-1	比較例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
(A) スチレン系樹脂-A	60重量部	60重量部	60重量部	60重量部	60重量部
(B) PPE系樹脂-A	40重量部	40重量部	40重量部	40重量部	40重量部
(C) 難燃剤-A	14重量部	14重量部	14重量部	14重量部	14重量部
(D) トリアジン化合物-A トリアジン化合物-E トリアジン化合物-B トリアジン化合物-C トリアジン化合物-D	6重量部	6重量部	6重量部	6重量部	6重量部
(G) 滑剤-A	1重量部	1重量部	1重量部	1重量部	1重量部
(その他) 成分 メラミンシアヌレート					
熱安定性 (ΔYI)	1.4	10.5	2.2	1.2	1.8
印刷・塗装性	◎	○	◎	◎	◎
着色性	◎	○	◎	◎	◎
アイゾット衝撃値 (ノッチ付き) (kgf・cm/cm)	9.2	8.7	8.9	9.3	9.0
DTUL (°C)	82	79	83	81	81
難燃性 (1/8"厚)	V0	V0	V0	V0	V0
難燃性 (1/12"厚)	V0	V0	V0	V0	V0
難燃性 (1/16"厚)	V0	V0	V0	V0	V0

【0056】

【表2】

17	18
実施例-5	実施例-6 実施例-7
(A) スチレン系樹脂-B スチレン系樹脂-C スチレン系樹脂-D	60重量部 60重量部 60重量部
(B) PPE系樹脂-A	40重量部 40重量部 40重量部
(C) 難燃剤-A	14重量部 14重量部 14重量部
(D) トリアジン化合物-A	6重量部 6重量部 6重量部
(G) 滑剤-A	1重量部 1重量部 1重量部
熱安定性 (ΔYI) 印刷・塗装性 着色性	1.9 ◎ ◎ 2.3 ○ ◎ 2.6 ◎ ○
アイソット衝撃値 (ノッチ付き) (kgf・cm/cm)	11.6 7.0 5.8
DTUL (°C)	80 82 81
難燃性 (1/8 "厚)	V0 V0 V0
難燃性 (1/12 "厚)	V0 V0 V0
難燃性 (1/16 "厚)	V0 V0 V1

【0057】

* * 【表3】

	実施例-8	実施例-9	実施例-10	実施例-11
(A) スチレン系樹脂-A	60重量部	70重量部	75重量部	70重量部
(B) PPE系樹脂-A	40重量部	30重量部	25重量部	30重量部
(C) 難燃剤-A 難燃剤-B	15重量部 15重量部	15重量部 15重量部	10重量部 10重量部	13重量部 13重量部
(D) トリアジン化合物-A	6重量部	8重量部	9重量部	6重量部
(F) 滴下防止剤-A				0.1重量部
(G) 成分 滑剤-A	1重量部	1重量部	1重量部	1重量部
熱安定性 (ΔYI)	3.9	3.3	3.1	2.7
印刷・塗装性	◎	◎	◎	◎
着色性	◎	◎	◎	◎
アイソット衝撃値 (ノッチ付き) (kgf・cm/cm)	8.6	7.3	6.7	7.1
DTUL (°C)	83	78	77	80
難燃性 (1/8"厚)	V0	V0	V0	V0
難燃性 (1/12"厚)	V0	V0	V0	V0
難燃性 (1/16"厚)	V0	V1	V0	V0

【0058】

【表4】

19	20			
	実施例-12	比較例-2	実施例-13	比較例-3
(A) スチレン系樹脂-A	60重量部	60重量部	60重量部	60重量部
(B) PPE系樹脂-A	40重量部	40重量部	40重量部	40重量部
(C) 難燃剤-A	14重量部	14重量部	14重量部	14重量部
(D) トリアジン化合物-F トリアジン化合物-G トリアジン化合物-H トリアジン化合物-I	10重量部	10重量部	8重量部	8重量部
(G) 滑剤-A	1重量部	1重量部	1重量部	1重量部
熱安定性 (ΔYI)	4.9	12.6	3.1	11.7
印刷・塗装性	◎	×	○	△
着色性	○	×	◎	△
アイゾット衝撃値 (ノッチ付き) (kgf・cm/cm)	5.2	4.7	6.5	5.6
DTUL (°C)	80	81	81	82
難燃性 (1/8 厚)	V1	V1	V0	V1
難燃性 (1/12 厚)	V1	V1	V1	V1
難燃性 (1/16 厚)	V1	V2	V1	V2

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲン化合物を使用することなく、高度の熱安定性を有した、難燃性、外觀、印刷・塗装性と機械的特性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。提供される難燃性樹脂組成物 *

*は、難燃性が要求される電気・電子分野等の部品をはじめ広く使用することが出来る。また、従来問題とされていた成形時のヤケの発生も抑えられることから、成形品として製品化する際の歩留りも向上しその産業上の利用価値は極めて高い。

フロントページの続き

(72)発明者 松田 高
神奈川県川崎市多摩区栗谷1-5-1

(72)発明者 田中 利昌
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.